

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-262686

(43)Date of publication of application : 12.10.1993

(51)Int.Cl.

C07C 47/546
B01J 31/04
C07C 45/45
C07C 45/56
// C07B 61/00

(21)Application number : 04-092385

(71)Applicant : DAIWA KASEI KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 19.03.1992

(72)Inventor : TSUCHIYA HIROO
MASAKI SEIJI

(54) PRODUCTION OF NAPHTHALDEHYDES

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject compounds useful as a dye intermediate or a bright solder plating bath additive by reacting hexamethylenetetramine with naphthalenes in the presence of trifluoroacetic acid in a specific secondary reactional solvent and then hydrolyzing the prepared reactional product.

CONSTITUTION: Naphthalenes are dissolved in one of chlorobenzene, dichlorobenzene and/or nitrobenzene which are a secondary relational solvent or their mixture in the presence of trifluoroacetic acid and hexamethylenetetramine is then added and made to react therewith. The reactional mixture is subsequently hydrolyzed to afford the objective naphthaldehydes. Furthermore, an alkali such as sodium hydroxide is added to neutralize the residual solution after recovering the naphthaldehydes to pH 5-8. The obtained neutralized reactional mixture is concentrated and dehydrated and concentrated sulfuric acid (preferably 80-95% concentration) is added to the concentrate. Distillation is carried out to recover anhydrous trifluoroacetic acid, which is subsequently repeatedly used for the reactional system.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-262686

(43)公開日 平成5年(1993)10月12日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 47/546		7457-4H		
B 0 1 J 31/04				
C 0 7 C 45/45				
45/56				
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数3(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-92385

(22)出願日 平成4年(1992)3月19日

(71)出願人 390001096

株式会社大和化成研究所

兵庫県神戸市兵庫区塚本通3丁目3番18号

(72)発明者 土屋 宏夫

兵庫県加古川市加古川町南備後95-40

(72)発明者 正木 征史

兵庫県神戸市長田区西山町4丁目16-5

(74)代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

(54)【発明の名称】 ナフトアルデヒド類の製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、ナフトアルデヒド類の製造方法を提供することにある。

【構成】 本発明は、トリフルオロ酢酸の存在下にヘキサメチレンテトラミンとナフタレン類を反応させ、次いで加水分解してナフトアルデヒド類を製造するに際して、副反応溶媒として、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンおよび/またはニトロベンゼンのうちの1種あるいはこれらの混合物を添加して反応させることを特徴とするナフトアルデヒド類の製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トリフルオロ酢酸の存在下に、ヘキサメチレンテトラミンとナフタレン類を反応させ、次いで加水分解してナフトアルデヒド類を製造するに際して、副反応溶媒として、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンおよび／またはニトロベンゼンのうちの1種あるいはこれらの混合物を添加して反応させることを特徴とするナフトアルデヒド類の製造方法。

【請求項2】 ナフタレン類を副反応溶媒に溶解させ、溶液として反応系に添加することを特徴とする請求項1記載のナフトアルデヒド類の製造方法。

【請求項3】 反応液からナフトアルデヒド類を抽出分離した残りのトリフルオロ酢酸水に、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウムまたは炭酸カリウムなどから成るアルカリを添加してpH5～8の範囲に中和し、次いで濃縮脱水し、汚染されていない廃水を得ると共に、濃縮物に濃硫酸（好ましくは80～95%濃度のもの）を添加し、蒸留して無水トリフルオロ酢酸を回収し、このトリフルオロ酢酸を反応に反復使用することを特徴とする請求項1記載のナフトアルデヒド類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はナフトアルデヒド類を製造するための改良法に係るものである。ナフトアルデヒド類、殊に1-ナフトアルデヒドは染料中間体、光沢はんだめっき浴添加剤として価値ある化学品である。

【0002】

【従来の技術】 1-ナフトアルデヒドは、例えば、1-クロロメチルナフタレンに酢酸水溶液中でヘキサメチレンテトラミンを作用させて製造することができる（S. J. アンジアル、J. R. テタツ及びJ. G. ウィルソン氏「Org. Synth.」IV, 690（1963））。しかしながら、上記方法は一般には入手困難な1-クロロメチルナフタレンを原料とすることから、このものから製造する必要がある。例えば、この中間体は酢酸水中でナフタレンをクロロメチル化して製造される。この方法では、中間体を分離しない場合、ナフタレン基準で収率52%で1-ナフトアルデヒドが得られている。その他の方法に、1-クロロメチルナフタレンの酸化に希硝酸を使用する（特開昭50-117737号）方法、および1-ナフトルメタノールの電解酸化による方法などがある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ナフタレンを出発物質とする1-ナフトアルデヒドの製法として、中間体に1-クロロメチルナフタレンを得、これを酸化する方法は、実験室的には便利な方法であるが、多種類の薬剤を使用し、特に溶媒として使用する塩酸-酢酸が廃液として多量に発生し、工程が長いという欠点がある。その

他、中間体と未反応ナフタレンの分離方法、または中間体を分離しない時の1-ナフトアルデヒドと未反応ナフタレンとの分離方法、これは蒸留によるのであるが、ナフタレン固体の析出による蒸留配管の閉塞など設備、操業上の課題が多い。1-ナフトアルデヒドの合成法として、ナフタレン以外の物質を出発物質とする方法、例えば1-メチルナフタレンの酸化（チェコスロバキア特許第176,495号、英国特許第758,655号）、1-ナフタレンメタノールの酸化（英国特許第2,125,068号）が公知であるが、これらの方法には、品質上ないし資源的に原料の入手の困難性、収率の低いことなどの問題がある。我々は、高温、高圧を使用しない、穏やか条件で、安全性の高い薬品のみを使用し、ナフタレン類を直接ホルミル化する1-ナフトアルデヒド類の工業的製造法につき研究した。

【0004】

【課題を解決するための手段、作用】 置換基により活性化されていない芳香環をホルミル化することによる芳香族アルデヒドの合成法として、トリフルオロ酢酸を反応溶媒に使用し、ヘキサミン（ヘキサメチレンテトラミン）によりホルミル化する方法がある（Duff法、Smith変法）が知られている（例えばW. E. スミス氏「J. Org. Chem.」37, 3972（1972））。我々は、ナフタレン類からのナフトアルデヒド類の製造に本法を試みた。しかしながら、常法によると、ナフタレン類の殆どがタール化し、そのため、僅かに目的物が得られたのみであった。引き続き、反応条件につき鋭意検討した結果、ナフタレン類を溶解する副反応溶媒を添加し、反応を低温、短時間に抑えることで、副反応を抑制することができ収率を高めることができた。その他、反応溶媒を定量的に回収、精製して反応に再使用する処方を発明し、工業的製造方法を完成した。

【0005】 即ち、本発明は、反応溶媒としてのトリフルオロ酢酸の存在下に、ヘキサミンとナフタレン類を反応させ、次いで加水分解してナフトアルデヒド類を製造するに際して、副反応溶媒としてクロロベンゼン、ジクロロベンゼンおよび／またはニトロベンゼンのうちの1種あるいはこれらの混合物を添加して反応させることを特徴とするナフトアルデヒド類の製造方法、および使用したトリフルオロ酢酸の全量を回収し、反応に再使用する方法に存する。

【0006】 更に、本発明を詳細に説明する。本法は最初の仕込みにおいて、トリフルオロ酢酸にヘキサミン1モルを溶解させ、これに副反応溶媒およびナフタレン類を0.5～1.5モル、好ましくは0.7～1.0モルを添加し、50～100℃、好ましくは60～80℃に数時間反応させる。ヘキサミンはトリフルオロ酢酸に容易に溶解するが、冷却なしに一括添加することは避けねばならない。両者は一種の塩を生成することから、発熱が大であり、昇温する。昇温によるトリフルオロ酢酸の

蒸発を抑え、またヘキサミンの変質を防ぐために、この溶解操作を冷却、攪拌下にトリフルオロ酢酸に少量づつヘキサミンを添加して行なうことが重要である。

【0007】反応に使用する副反応溶媒の目的ないし作用は、第一に、ナフタレン類の溶解能を高め、反応収率を改善することにある。このためには、加温したヘキサミン溶液に、ナフタレン類溶液を滴加する方法が有効であった。第二に、副反応固体生成物を溶解して反応系での固体の析出トラブルを防ぐことにある。即ち、副反応溶媒を添加しないで反応させると、反応系に固体が析出し、特に濃縮、加水分解時、塊状化するなどして、閉塞トラブル、攪拌設備の故障などを生じた。第三に、加水分解物からの抽出性を改良すること、第四にナフタレン類の減圧蒸留を共沸により改善する作用である。これらの目的を満足する条件は、1. 溶解度、2. 反応性、3. 蒸気圧、沸点がある。

【0008】沸点に関しては、反応液濃縮時に蒸発せず、ナフタレン類より低沸点で、ナフタレン類に近い沸点を持つことが望ましい。その他、凝固点が低く、常温で液体であり、有害性のない化合物が望ましい。これを満足する化合物として、ニトロベンゼンがあり、それに次ぐものとして、*o*-ジクロロベンゼン、クロロベンゼンがあった。

【0009】次いで、濃縮してトリフルオロ酢酸の一部を回収する。この回収トリフルオロ酢酸は次の反応にそのまま再使用出来る。回収時の加熱温度は100℃以下とし、反応液タール化を抑える。温度を100℃以下に抑えて、濃縮度を高めるため、減圧とすることも有効である。しかし、このときにトリフルオロ酢酸を完全に回収するための対策、たとえば深冷凝縮、アルカリ吸収などの対策が無いと、トリフルオロ酢酸ロスが大となる。次いで、水を添加し、常温、1時間以内にかきまぜて加水分解する。加水分解した液は油層と水層の2層から成る。これに抽出溶媒、例えばクロロホルムを添加、次いで希アルカリ水を添加して系内のトリフルオロ酢酸を中和し、中性条件下、反応で生成したナフトアルデヒド類をクロロホルム層に抽出、分液して油層を得る。

【0010】ここで使用するアルカリ種としては、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウムなどの水溶性のアルカリが使われ、その濃度は塩が析出しない程度に希釈する。中和終点のpHは6~8とする。酸性が強いと、次の濃縮時にトリフルオロ酢酸が蒸発して損失となる。アルカリ性とする、アルカリとの反応物により分液性に問題を生じること、過剰のアルカリ相当の、反応生成物であるアンモニア、およびメチルアミンが濃縮時に留出するためである。油層を水洗し、濃縮して、抽出溶媒を回収する。次いで、減圧蒸留して副反応溶媒、未反応ナフタレン類を分離回収し、最後にナフトアルデヒド類を留分として得る。即ち、反応したナフタレン類に対し約60%の収率で精製

品を得る。

【0011】蒸留缶残からは抽出などでナフトアルデヒド類を回収し、残さは焼却する。抽残の水層にはトリフルオロ酢酸がアルカリ塩として溶解している。これを、蒸発濃縮し、濃硫酸を添加して酸性化し、蒸発脱水して無水トリフルオロ酢酸を回収し、次回反応に再使用する。蒸発濃縮の程度は、若干の水の残留は望ましい。即ち、濃硫酸を添加したとき、硫酸濃度が80~95%となるようにする。95%以上では硫酸による副反応を生じるためこれを避ける。80%以下では脱水能が不足する。水量が不足であれば、希硫酸を添加してこの濃度範囲に調整する。硫酸添加量はアルカリ等量プラス脱水能保持、さらには流動性保持のため過剰の硫酸を使用する。所定温度にまで加熱して回収した後に残るトリフルオロ酢酸は水蒸気蒸留により全部回収し、回収したトリフルオロ酢酸水は次の加水分解水として使用する。従って、本製造方法での廃水は先の濃縮による留分と本回収蒸留廃酸とからなり、従来法、例えば、中間体にクロロメチルナフタレンを経る方法が、処理に費用のかかる多量の酢酸廃水を排出するのに比較して、廃水処理を大幅に改善することができた。

【0012】以上、詳細に説明した通り、本発明者は、ナフタレン類とヘキサミンからナフトアルデヒド類を好収率で得るワンポット合成法を見出し、工業的に有利なナフトアルデヒド類の製造方法を完成した。即ち、本発明はトリフルオロ酢酸を反応溶媒とするナフタレン類のホルミル化によるナフトアルデヒド類の製造方法に関する。

【0013】

【実施例】次に本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、しかし本発明は以下の実施例に限定されるものではない。実施例中「部」とあるは「重量部」を意味する。

【0014】実施例1

還流冷却器つき反応フラスコにトリフルオロ酢酸24.6部を仕込み、水浴にて冷却、攪拌しながらヘキサミン20.1部を少しづつ加え溶解した。次いで、60℃に加熱し、別途ニトロベンゼン4.3.3部にナフタレン15.1部を溶解した溶液58.4部を10分かけて滴下した。滴下後、60℃で150分間、引き続き80℃で63分間加熱した。還流冷却器を蒸留冷却器に付け替え、フラスコ内温を91℃になるまで加熱し、常圧濃縮した。留分は62.0部であった。次いで、30mmHgに減圧し、濃縮を内温50℃まで行ない、留分を-78℃の深冷トラップに濃縮させて73.3部を得た。これを先の留分と合わせて分析(滴定)した。トリフルオロ酢酸純度は99%であり、ここでの回収率は55%であった。濃縮反応液を常温に冷却し、これに水167部を滴下し、次いでクロロホルム24.6部を滴下し、常温で1時間攪拌した。次いで、20%水酸化ナトリウム水

溶液を滴下してpH7まで中和した。所要20%アルカリ量は147部であった。後、静置し、分液して下層にクロロホルム層、上層に水層を得た。加水分解液に固体析出は無く、抽出液の中間層の存在は僅かであり、分液性、抽出率共に良好であった。これは、副反応溶媒のニトロベンゼンの効果が認められた。抽出分液した油層をガスクロマトグラフィー分析した。その結果、ナフタレン反応率は92.5%、1-ナフトアルデヒド収率55.2%、選択率（反応したナフタレンに対する収率）59.7%であった。油層を水洗し、蒸留して、1-ナフトアルデヒド、沸点104℃/3mmHg、を純度99%品で7.5部得た。1-ナフトアルデヒドの初留はニトロベンゼンとおよびナフタレンとの混合品から成り、ナフタレン単独留分は無く、従ってナフタレンの固体析出による留出管閉塞の恐れはなかった。即ち、ニトロベンゼンによる共沸蒸留効果があった。蒸留缶残は常温で固化し、ジメチルホルムアミドに溶解した。缶残中の1-ナフトアルデヒドはイソプロピルアルコールによる抽出により回収できた。抽出残の水層を70℃減圧濃縮し、液状の粗トリフルオロ酢酸ナトリウム塩220部を得た。これに90%硫酸500部を添加して蒸留し、無水トリフルオロ酢酸95部を留出させ回収した。引き続き水蒸気蒸留によりトリフルオロ酢酸25%水溶液62.5部を得た。全トリフルオロ酢酸回収率は99.8%であった。

【0015】実施例2

実施例1において回収した無水トリフルオロ酢酸を使用した以外は、実施例1と同様の方法にて反応させた。抽出油層の分析値はナフタレン反応率87%、1-ナフトアルデヒド収率47%、選択率54%であった。

【0016】実施例3

副反応溶媒にo-ジクロロベンゼンを使用した以外は実施例2と同様に反応させた。反応温度80~86℃で173分、後、常圧、99℃まで加熱濃縮した。回収トリフルオロ酢酸量は反応仕込みに対して43%であった。加水分解後、抽出した油層分析値は、ナフタレン反応率98.6%、1-ナフトアルデヒド収率47%であった。

【0017】実施例4

副反応溶媒にクロロベンゼンを使用した以外は実施例1と同様に反応させた。仕込み比は、トリフルオロ酢酸246部に対しヘキサミン17.0部、ナフタレン15.4部であった。反応温度66℃で220分、後101℃まで加熱濃縮してトリフルオロ酢酸を44%回収した。加水分解後、抽出した油層分析値は、ナフタレン反応率72%、1-ナフトアルデヒド収率43.4%、選択率60.3%であった。抽出油層を濃縮、減圧蒸留して純度98%の1-ナフトアルデヒドを得た。ナフタレン留分から中間留にかけて若干量の固体がクーラー内部に付着した。これは、1-ナフトアルデヒド本留分前にフラスコ内にクロロベンゼンを追加仕込み、蒸留してナフタレンを溶解流出させた。

【0018】比較例1

トリフルオロ酢酸246部に対し、ヘキサミン22.5部、ナフタレン20.6部を一括仕込み、60℃で240分加熱し、加水分解後クロロホルム抽出した。その結果、ナフタレン反応率71%、1-ナフトアルデヒド収率26%、選択率37%を得た。なお、加水分解物には固体析出があり、反応器壁に固着した。更に、製品の減圧蒸留においては、未反応ナフタレンがクーラー管内部に析出し、製品純度を低下させた。また、蒸留留出配管の閉塞の恐れを生じた。

【0019】

【発明の効果】反応を100℃以下の穏やかな条件下に行なうことで、ナフタレンの大部分を、1-ナフトアルデヒドに転化させ得た。この時、副反応溶媒を使用することにより、好ましくない副反応を抑え、引き続き1-ナフトアルデヒドの抽出分離を容易にした。更に、副反応溶媒は1-ナフトアルデヒド蒸留において、ナフタレンの共沸溶媒として作用し、ナフタレン分離を容易にした。反応溶媒に使用したトリフルオロ酢酸を抽出残の水溶液からナトリウム塩として濃縮回収し、濃硫酸で脱水して蒸留精製し、これを繰り返し使用する。これにより、汚染度の少ない、従って処理の容易な廃水を得ることによって、本法の経済性を大幅に高めることができた。以上詳細の説明の通り、本発明方法は著しい工業的進歩を示すものである。